



## 2) 水溶液の pH

目次 - 2/3

- (A) 酸あるいは塩基を含む単一の水溶液
- (B) 一塩基酸と一酸塩基との混合溶液 (HCl, CH<sub>3</sub>COOH : NaOH, NH<sub>3</sub>)
  - 【中和点の pH】
  - (B-1) 強酸と強塩基による混合溶液 [ K<sub>a</sub>, K<sub>b</sub> 共に大きい値を持つ。 ]
  - (B-2) 強酸と弱塩基による混合溶液 [ K<sub>a</sub> が大きい値を持つ。 ]
  - (B-3) 弱酸と強塩基による混合溶液 [ K<sub>b</sub> が大きい値を持つ。 ]
  - (B-4) 弱酸と弱塩基による混合溶液 [ K<sub>a</sub>, K<sub>b</sub> 共に小さい値を持つ。 ]
- (C) 二塩基酸と一酸塩基との混合溶液
  - 二塩基酸を強塩基で滴定する場合

7

## 3) 酸塩基滴定 - 滴定曲線

目次 - 3/3

- (A) 一塩基酸と一酸塩基
  - (1) 強酸-強塩基による滴定
  - (2) 弱酸-強塩基による滴定
  - (3) 強酸-弱塩基による滴定
- (B) 多塩基酸-強塩基による滴定

### 4) 緩衝溶液 (buffer solution)

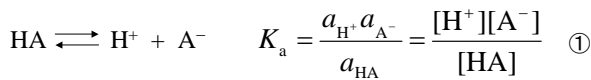
弱酸1 + (弱酸1/強塩基)の塩

弱塩基2 + (弱塩基2/強酸)の塩

8

### 1) pHに対する酸塩基化学種の分布

<一塩基酸> HA → [HA] [A<sup>-</sup>]



$$HA \text{ の濃度を } C_a \text{ とおくと, } C_a = [HA] + [A^-] \quad ②$$

解離していない HA      解離した HA

①, ② より

$$[HA] = \boxed{\phantom{C_a - [A^-]}} = C_a - [A^-] \rightarrow C_a = \boxed{\phantom{[HA] + [A^-]}}$$

9

$$\therefore [A^-] = C_a \cdot \left( \frac{K_a}{K_a + [H^+]} \right) \quad ③ \quad C_a = [HA] + [A^-] \quad ②$$

②, ③ より

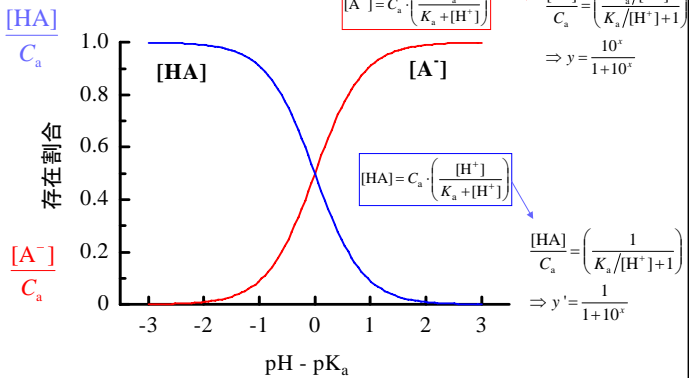
$$C_a = [HA] + C_a \cdot \left( \frac{K_a}{K_a + [H^+]} \right) \rightarrow [HA] = \boxed{\phantom{C_a \cdot \left( \frac{[H^+]}{K_a + [H^+]} \right)}}$$

$$\frac{[A^-]}{C_a} = \frac{K_a/[H^+]}{1 + K_a/[H^+]} \quad \log(K_a/[H^+]) = \text{pH} - \text{p}K_a$$

$$\Leftrightarrow K_a/[H^+] = 10^{(\text{pH} - \text{p}K_a)}$$

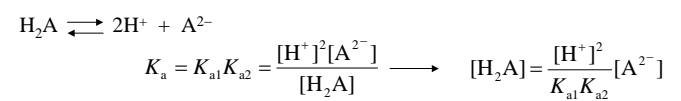
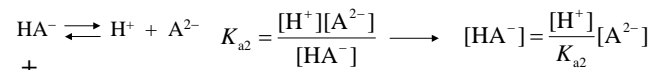
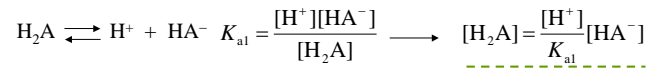
[A<sup>-</sup>]/C<sub>a</sub> = y, pH - pK<sub>a</sub> = x としてグラフを描くと  
pHと[A<sup>-</sup>]の関係がわかる。

10



11

### <多塩基酸> ① 二塩基酸



H<sub>2</sub>Aの濃度を C<sub>a</sub> とおくと、

$$C_a = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] \rightarrow C_a = \left( \frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + 1 \right) \cdot [A^{2-}]$$

12

同様に

$$C_a = \left( \frac{[H^+]}{K_{a1}} + 1 + \frac{K_{a2}}{[H^+]} \right) \cdot [HA^-]$$

$$C_a = \left( 1 + \frac{K_{a1}}{[H^+]} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2} \right) \cdot [H_2A]$$

$$\therefore [A^{2-}] = \frac{C_a K_{a1} K_{a2}}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

$$[HA^-] = \frac{C_a [H^+] K_{a1}}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

$$[H_2A] = \frac{C_a [H^+]^2}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

Copyright: A.Asano 13

例: 二塩基酸: シュウ酸((COOH)<sub>2</sub>)の場合 : pK<sub>a1</sub> = 1.37 ; pK<sub>a2</sub> = 3.81

【例】  $[HA^-] = \frac{[H^+]K_{a1}}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}}$   
 $= \frac{10^{-pH} \cdot 10^{-1.37}}{10^{-2pH} + 10^{-1.37} \cdot 10^{-pH} + 10^{-5.18}}$

[HA<sup>-</sup>]の最大値:  
 [H<sub>2</sub>A]=[A<sup>2-</sup>]の時のpHは、  
 上式を[H<sup>+</sup>]で微分するか、  
 K<sub>a</sub>の式より求められる。

pH=pK<sub>a1</sub>の時には、(COOH)<sub>2</sub>の  
 濃度とCOOHCOO<sup>-</sup>の濃度が等しく、  
 pH=pK<sub>a2</sub>の時にはCOOHCOO<sup>-</sup>の  
 濃度と(COO<sup>-</sup>)<sub>2</sub>の濃度が等しい。

$K_a = K_{a1}K_{a2} = \frac{[H^+]^2[A^{2-}]}{[H_2A]}$   
 [H<sub>2</sub>A]=[A<sup>2-</sup>]  
 [H<sup>+</sup>]<sup>2</sup> = K<sub>a1</sub>K<sub>a2</sub> → [H<sup>+</sup>] = √K<sub>a1</sub>K<sub>a2</sub>

Copyright: A.Asano 14

補遺1

$$[HA^-] = \frac{C_a [H^+] K_{a1}}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

両辺を[H<sup>+</sup>]で微分すると、

$$\frac{d[HA^-]}{d[H^+]} = C_a K_{a1} \cdot \left[ \frac{-[H^+]^2 + K_{a1}K_{a2}}{([H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2})^2} \right]$$

[HA<sup>-</sup>]が最大値となるのは、 $\frac{d[HA^-]}{d[H^+]} = 0$  の時であるから

$$-[H^+]^2 + K_{a1}K_{a2} = 0 \longrightarrow [H^+] = (K_{a1}K_{a2})^{1/2}$$

$$\frac{[HA^-]}{C_a} = \alpha_{HA\text{-max}} = \frac{\sqrt{K_{a1}K_{a2}}}{2K_{a2} + \sqrt{K_{a1}K_{a2}}} = \frac{1}{1 + 2\sqrt{K_{a2}/K_{a1}}}$$

シュウ酸の場合: pH = (1.37+3.81)/2 = 2.6 で最大値 0.89となる。

Copyright: A.Asano 15

n塩基酸の一般式

$$H_nA \rightleftharpoons H^+ + H_{n-1}A^- \quad K_{a1} =$$

$$H_{n-1}A^- \rightleftharpoons H^+ + H_{n-2}A^{2-} \quad K_{a2} =$$

$$\vdots$$

$$H_2A^{(n-2)-} \rightleftharpoons H^+ + HA^{(n-1)-} \quad K_{a(n-1)} =$$

$$HA^{(n-1)-} \rightleftharpoons H^+ + A^{n-} \quad K_{an} =$$

Copyright: A.Asano 16

H<sub>n</sub>Aの濃度を C<sub>a</sub> において、二塩基酸の式(下式)から類推して.....

$$[H_2A] = \frac{C_a [H^+]^2}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

$$[HA^-] = \frac{C_a [H^+] K_{a1}}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

$$[A^{2-}] = \frac{C_a K_{a1} K_{a2}}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

$$[H_nA] = \frac{C_a \cdot [H^+]^n}{D(n)}$$

$$D(n) = [H^+]^n + [H^+]^{n-1} K_{a1} + \dots + [H^+] K_{a1} K_{a2} \dots K_{a(n-2)} K_{a(n-1)} + K_{a1} K_{a2} \dots K_{a(n-1)} K_{an}$$

同様に

$$[H_{n-1}A^-] = \frac{C_a \cdot [H^+]^{n-1} K_{a1}}{D(n)}, \quad [H_{n-2}A^{2-}] = \frac{C_a \cdot [H^+]^{n-2} K_{a1} K_{a2}}{D(n)}$$

Copyright: A.Asano 17

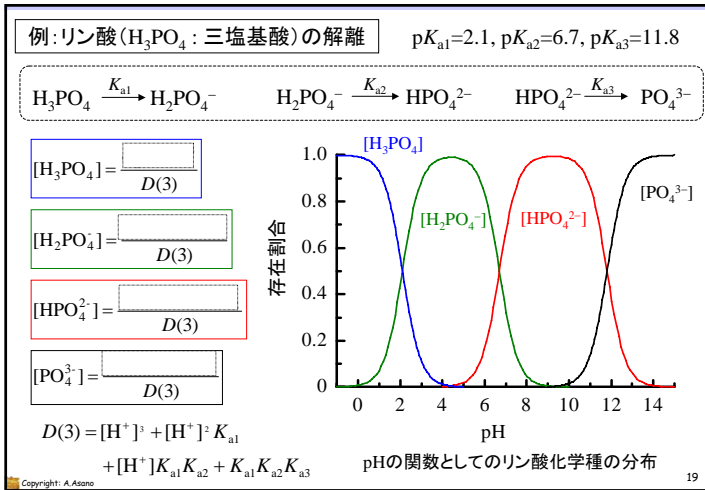
一般化すると (m ≤ n)

$$[H_{n-m}A^{m-}] = \frac{C_a \cdot [H^+]^{n-m} K_{a1} K_{a2} \dots K_{am}}{D(n)}$$

【参考】  $[H_nA] = \frac{C_a \cdot [H^+]^n}{D(n)}$  を、C<sub>a</sub> について書き直すと.....

$$C_a = [H_nA] \cdot \left( 1 + \frac{K_{a1}}{[H^+]} + \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2} + \dots + \frac{K_{a1}K_{a2} \dots K_{a(n-2)} K_{a(n-1)}}{[H^+]^{n-1}} + \frac{K_{a1}K_{a2} \dots K_{a(n-1)} K_{an}}{[H^+]^n} \right)$$

Copyright: A.Asano 18



### 2) 水溶液の pH

(A) 酸あるいは塩基を含む単一の水溶液

(B) 一塩基酸と一酸塩基との混合溶液 (HCl, CH<sub>3</sub>COOH : NaOH, NH<sub>3</sub>)

【中和点の pH】

(B-1) 強酸と強塩基による混合溶液 [K<sub>a</sub>, K<sub>b</sub> 共に大きい値を持つ。]

(B-2) 強酸と弱塩基による混合溶液 [K<sub>a</sub> が大きい値を持つ。]

(B-3) 弱酸と強塩基による混合溶液 [K<sub>b</sub> が大きい値を持つ。]

(B-4) 弱酸と弱塩基による混合溶液 [K<sub>a</sub>, K<sub>b</sub> 共に小さい値を持つ。]

(C) 二塩基酸と一酸塩基との混合溶液

• 二塩基酸を強塩基で滴定する場合

Copyright: A.Asano 20

(A) 酸あるいは塩基を含む 【一塩基酸】

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^- \quad K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \longrightarrow [HA] = \frac{[H^+][A^-]}{K_a} \quad \textcircled{1}$$

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \quad K_w = [H^+][OH^-] \longrightarrow [OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} \quad \textcircled{2}$$

酸 HA の濃度を C<sub>a</sub> とすれば、

水溶液中のイオンが電気的に中性になる必要性から、

$$C_a = \text{---} \quad \textcircled{3}$$

$$[H^+] = [OH^-] + [A^-] \quad \textcircled{4}$$

①③より

$$C_a = \frac{[H^+][A^-]}{K_a} + [A^-] = \left(\frac{[H^+]}{K_a} + 1\right) \cdot [A^-] \quad \textcircled{5}$$

通常は水の解離を無視できて、[H<sup>+</sup>]=[A<sup>-</sup>]とできる。  
∴ ⑤式は  $C_a = \frac{[H^+]^2}{K_a} + [H^+]$

Copyright: A.Asano 21

②④⑤より

$$C_a = \left(\frac{[H^+]}{K_a} + 1\right) \cdot ([H^+] - [OH^-]) = \left(\frac{[H^+]}{K_a} + 1\right) \cdot \left([H^+] - \frac{K_w}{[H^+]}\right)$$

$$= \frac{[H^+]^2}{K_a} + [H^+] - K_w \cdot \left(\frac{1}{[H^+]} + \frac{1}{K_a}\right)$$

一塩基酸の濃度と水素イオン濃度の厳密な関係

[H<sup>+</sup>]=10<sup>-5</sup> 10<sup>-6</sup> 10<sup>-5</sup> 10<sup>-14</sup> · (10<sup>5</sup> + 10<sup>4</sup>) ~ 10<sup>-9</sup> 第3項が無視できる。  
K<sub>w</sub>=10<sup>-14</sup>

通常の希薄水溶液 ([H<sup>+</sup>] > 10<sup>-6</sup>M) では、水の解離を無視でき、[H<sup>+</sup>] ≅ [A<sup>-</sup>] とおけば、上式の第3項は無視できるので、  
例えば CH<sub>3</sub>COOH; K<sub>a</sub> = 1.8 × 10<sup>-5</sup> の時を考慮すると、.....

$$C_a = \text{---}$$

Copyright: A.Asano 22

$$C_a = \frac{[H^+]^2}{K_a} + [H^+] \longrightarrow [H^+]^2 + K_a [H^+] - K_a C_a = 0$$

$$\therefore [H^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_a}}{2}$$

$K_a^2 \ll 4K_a C_a$  と  $K_a \leq \sqrt{K_a C_a}$  が成り立つような弱酸の濃い溶液では、  
(C<sub>a</sub> > 100K<sub>a</sub>) C<sub>a</sub> > ~ 10<sup>-2</sup>

$[H^+] \approx \sqrt{K_a C_a}$

pH = -log[H<sup>+</sup>]

= -log(√K<sub>a</sub> C<sub>a</sub>) =  弱酸の pH

ただし pC<sub>a</sub> = -log(C<sub>a</sub>)

Copyright: A.Asano 23

同様に【一酸塩基】では

例 NH<sub>3</sub>; K<sub>b</sub> = 1.9 × 10<sup>-5</sup>

$$BOH \rightleftharpoons B^+ + OH^- \quad C_b = \frac{K_w^2}{K_b [H^+]^2} + \frac{K_w}{[H^+]} - \left(\frac{K_w}{K_b} + [H^+]\right)$$

$$[BOH] = \frac{[B^+][OH^-]}{K_b}$$

$$C_b = [BOH] + [B^+]$$

$$[OH^-] = [B^+] + [H^+]$$

$$C_b = \frac{[B^+][OH^-]}{K_b} + [B^+]$$

$$= \left(\frac{K_w}{K_b [H^+]} + 1\right) \cdot [B^+]$$

$$= \left(\frac{K_w}{K_b [H^+]} + 1\right) \cdot ([OH^-] - [H^+])$$

$$= \left(\frac{K_w}{K_b [H^+]} + 1\right) \cdot \left(\frac{K_w}{[H^+]} - [H^+]\right)$$

通常希薄水溶液では [OH<sup>-</sup>] ≅ [B<sup>+</sup>] であり、上式の第3項を無視し得る。

$$C_b = \text{---}$$

Copyright: A.Asano 24



(B-3) 弱酸と強塩基による混合溶液 [  $K_b$  が大きい値を持つ。 ]

$$\frac{C_a}{[H^+]/K_a + 1} + \frac{K_w}{[H^+]} = \frac{C_b[H^+]}{K_w/K_b + [H^+]} + [H^+] \rightarrow \frac{C_a K_a}{[H^+] + K_a} + \frac{K_w}{[H^+]} = C_b + [H^+]$$

$$C_a K_a [H^+] + K_w [H^+] + K_a K_w = C_b K_a [H^+] + C_b [H^+]^2 + K_a [H^+]^2 + [H^+]^3$$

$$[H^+]^3 + (K_a + C_b)[H^+]^2 + \{K_b(C_b - C_a) - K_w\}[H^+] - K_a K_w = 0$$

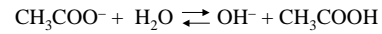
中和点での水素イオン濃度は、塩の濃度を  $C_a = C_b = C$  とおくことにより求められる。

$$[H^+]^3 + K_a [H^+]^2 + C[H^+]^2 - K_w [H^+] - K_a K_w = 0$$

$$[H^+]([H^+]^2 + K_a [H^+] - K_w) + C[H^+]^2 - K_a K_w = 0$$

弱酸と強塩基による中和点では、塩が電離し、弱酸から生じたイオンが加水分解され、 $[OH^-]$ イオンが若干増える。

例:  $CH_3COOH$  と  $NaOH$  とを混合して中和すると、 $CH_3COONa$  という塩が生成し、水溶液中で電離するが、この弱酸から生じるイオン  $CH_3COO^-$  は、さらに加水分解を受ける。



pH 7 では  $[H^+] = 10^{-7}$  なので、この場合  $10^{-8} \sim 10^{-9}$ 。

また、 $K_a$  は弱酸なので、 $10^{-3} \sim 10^{-5}$  程度。

$$[H^+]([H^+]^2 + K_a [H^+] - K_w) + C[H^+]^2 - K_a K_w = 0$$

$$c \sim 0.1 \quad 10^{-20} \quad \ll \quad 10^{-17}$$

$\square = 0 \Rightarrow [H^+] = \square$  弱酸と強塩基  
pH =  $\square$   
中和点はアルカリ側にずれる。

(B-4) 弱酸と弱塩基による混合溶液 [  $K_a, K_b$  共に小さい値を持つ。 ]

$$\frac{C_a K_a}{[H^+] + K_a} + \frac{K_w}{[H^+]} = \frac{C_b K_b [H^+]}{K_w + K_b [H^+]} + [H^+] \quad \text{一般解}$$

$$K_b [H^+]^4 + \{K_b(K_a + C_b) + K_w\}[H^+]^3 + \{K_w(K_a - K_b) + K_a K_b(C_b - C_a)\}[H^+]^2 - \{K_w^2 + K_a K_w(C_a + K_b)\}[H^+] - K_w^2 K_a = 0$$

中和点での水素イオン濃度: 塩の濃度を  $C_a = C_b = C$  とおくと、

$$K_b [H^+]^4 + K_a K_b [H^+]^3 + K_w [H^+]^3 + K_w(K_a - K_b)[H^+]^2 - K_w^2 [H^+] - K_a K_b K_w [H^+] - K_w^2 K_a + K_b C [H^+]^3 - K_a K_w C [H^+] = 0$$

弱酸と弱塩基による中和点では、塩が電離し、弱酸から生じたイオンと弱塩基から生じたイオンが共に加水分解される。



弱酸と弱塩基の場合、中和点は中性、酸性、アルカリ性のいずれか。

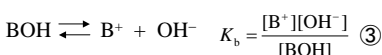
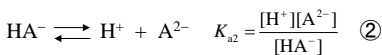
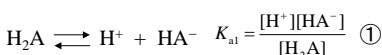
pH 7 では  $[H^+] = 10^{-7}$  なので、この場合  $10^{-6} \sim 10^{-8}$ 。

また、 $K_a, K_b$  は弱酸、弱塩基なので、 $10^{-3} \sim 10^{-5}$  程度となる。

$$K_b [H^+]^4 + K_a K_b [H^+]^3 + K_w [H^+]^3 + K_w(K_a - K_b)[H^+]^2 - K_w^2 [H^+] - K_a K_b K_w [H^+] - K_w^2 K_a + K_b C [H^+]^3 - K_a K_w C [H^+] = 0$$

$\square = 0 \Rightarrow [H^+] = \square$  弱酸と弱塩基  
pH =  $\square$   
酸が強いと  $K_a > K_b$ ,  $pK_a < pK_b$  である。

(C) 二塩基酸と一酸塩基との混合溶液



物質収支の関係より

$$C_a = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] \quad \textcircled{4}$$

$$C_b = [BOH] + [B^+] \quad \textcircled{5}$$

さらに  $[H^+]$  と他の化学種との関係を電気的中性の原理より得る。  $[B^+] + [H^+] = [HA^-] + [OH^-] + 2[A^{2-}] \quad \textcircled{6}$

①、④より

$$K_{a1} = \frac{[H^+][HA^-]}{C_a - [HA^-] - [A^{2-}]} \Rightarrow [HA^-] = \frac{K_{a1} C_a}{[H^+] + K_{a1} \left(1 + \frac{K_{a2}}{[H^+]}\right)}$$

①、②、④より

$$K_{a1} K_{a2} = \frac{[H^+]^2 [A^{2-}]}{[H_2A]} = \frac{[H^+]^2 [A^{2-}]}{C_a - [HA^-] - [A^{2-}]} = \frac{[H^+]^2}{\frac{C_a - [HA^-]}{[A^{2-}]} - 1} = \frac{[H^+]^2}{\frac{C_a - [H^+]}{[A^{2-}]} - 1}$$

$$K_{a1} K_{a2} \left( \frac{C_a}{[A^{2-}]} - \frac{[H^+]}{K_{a2}} - 1 \right) = [H^+]^2 \Rightarrow [A^{2-}] = C_a \left/ \left( \frac{[H^+]^2}{K_{a1} K_{a2}} + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + 1 \right) \right.$$

③、⑤より

$$K_b = \frac{[B^+][OH^-]}{[BOH]} = \frac{[B^+][OH^-]}{C_b - [B^+]} \Rightarrow [B^+] = \frac{K_b C_b}{K_b + [OH^-]} = \frac{C_b}{1 + \frac{[OH^-]}{K_b}}$$

電気的中和の原理  
 $[B^+] + [H^+] = [HA^-] + [OH^-] + 2[A^{2-}]$ より

$[H^+]$  2molに対して  
 $[A^{2-}]$  1molなので

次ページの補遺を参考に

$$\frac{C_b}{\left(\frac{[OH^-]}{K_b} + 1\right)} + [H^+] = \frac{C_a}{\left(\frac{[H^+]}{K_{a1}} + 1 + \frac{K_{a2}}{[H^+]}\right)} + [OH^-] + \frac{2C_a}{\left(\frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}} + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + 1\right)}$$

↓

$$\frac{C_b K_b [H^+]}{(K_w + K_b [H^+])} + [H^+] = \frac{C_a K_{a1} [H^+]}{([H^+]^2 + K_{a1} [H^+] + K_{a1} K_{a2})} + \frac{K_w}{[H^+]} + \frac{2C_a K_{a1} K_{a2}}{([H^+]^2 + K_{a1} [H^+] + K_{a1} K_{a2})}$$

↓

$$\frac{C_b K_b [H^+]}{(K_w + K_b [H^+])} + [H^+] = \frac{C_a K_{a1} [H^+]}{([H^+]^2 + K_{a1} [H^+] + K_{a1} K_{a2})} + \frac{K_w}{[H^+]} + \frac{2C_a K_{a1} K_{a2}}{([H^+]^2 + K_{a1} [H^+] + K_{a1} K_{a2})}$$

Copyright: A.Asano 37

補遺

【電気的中和の原理】

一般に、 $A_x B_y$  の分子(結晶)が水中で解離しているとすると、  
 +電荷 ( $y+$ ) の化学種 **A** と、-電荷 ( $x-$ ) の化学種 **B** を用いて、  
 $A_x B_y \rightarrow xA^{y+} + yB^{x-}$  となるので、電気的に中性となるためには、

$$y[A^{y+}] + x[B^{x-}] = 0 \quad \text{が成り立つ必要がある。}$$

例えば、 $H_2A \rightleftharpoons 2H^+ + A^{2-}$  では、 $[H^+] + 2[A^{2-}] = 0$

1 mol の  $A^{2-}$  が解離するには、2 mol 分の  $H^+$  が必要である。  
 すなわち、電気的に中性な状態では、  
 **$H^+$  の濃度  $[H^+]$  と  $A^{2-}$  の濃度  $[A^{2-}]$  の2倍が等しくなっていることになる。**

Copyright: A.Asano 38

• 二塩基酸を強塩基で滴定する場合  $[K_b \gg K_{a1}, K_{a2}, K_w]$

$$\frac{C_b K_b [H^+]}{(K_w + K_b [H^+])} + [H^+] = \frac{C_a K_{a1} [H^+]}{([H^+]^2 + K_{a1} [H^+] + K_{a1} K_{a2})} + \frac{K_w}{[H^+]} + \frac{2C_a K_{a1} K_{a2}}{([H^+]^2 + K_{a1} [H^+] + K_{a1} K_{a2})}$$

$K_w \ll K_b [H^+] \quad \downarrow$

$$C_b + [H^+] = \frac{C_a K_{a1} [H^+]}{([H^+]^2 + K_{a1} [H^+] + K_{a1} K_{a2})} + \frac{K_w}{[H^+]} + \frac{2C_a K_{a1} K_{a2}}{([H^+]^2 + K_{a1} [H^+] + K_{a1} K_{a2})}$$

$$[H^+] (C_b + [H^+]) ([H^+]^2 + K_{a1} [H^+] + K_{a1} K_{a2}) = C_a K_{a1} [H^+]^2 + K_w ([H^+]^2 + K_{a1} [H^+] + K_{a1} K_{a2}) + 2C_a K_{a1} K_{a2} [H^+]$$

$$[H^+]^4 + (C_b + K_{a1}) [H^+]^3 + ((C_b - C_a) K_{a1} + K_{a1} K_{a2} - K_w) [H^+]^2 + ((C_b - 2C_a) K_{a1} K_{a2} - K_{a1} K_w) [H^+] - K_{a1} K_{a2} K_w = 0$$

Copyright: A.Asano 39

$$[H^+]^4 + (C_b + K_{a1}) [H^+]^3 + ((C_b - C_a) K_{a1} + K_{a1} K_{a2} - K_w) [H^+]^2 + ((C_b - 2C_a) K_{a1} K_{a2} - K_{a1} K_w) [H^+] - K_{a1} K_{a2} K_w = 0$$

1) 第1当量点のpH 塩基性にひびかれる  
 $C_a = C_b = C, 10^{-8} > [H^+] > 10^{-9}, K_w = 10^{-14}, C \gg K_{a1}, C K_{a1} K_{a2} \gg K_{a1} K_w, K_{a1} \approx 10^{-2} \sim 10^{-7}, K_{a2} \approx 10^{-5} \sim 10^{-12}$

$$[H^+]^4 + C[H^+]^3 + (K_{a1} K_{a2} - K_w) [H^+]^2 - C K_{a1} K_{a2} [H^+] - K_{a1} K_{a2} K_w = 0$$

$10^{-32} \quad 10^{-25} \quad 10^{-5} \quad 10^{-10} \quad 10^{-14} \quad 10^{-16} \quad 10^{-24} \quad 10^{-29}$

[H<sup>+</sup>] =  ⇒ pH =

Copyright: A.Asano 40

2) 第2当量点のpH アルカリ性になる  
 $C_a = 1/2 \cdot C_b = C, 10^{-11} > [H^+] > 10^{-12}, K_w = 10^{-14}, C \gg K_{a1}, K_{a1} \approx 10^{-2} \sim 10^{-7}, K_{a2} \approx 10^{-5} \sim 10^{-12}$

$C K_{a1} \gg K_{a1} K_{a2} - K_w$

$H_2A \quad 0.1M \rightarrow 0.2N$   
 $BOH \quad 0.1M \rightarrow 0.1N$

$C_a = C_b$

$$[H^+]^4 + (C_b + K_{a1}) [H^+]^3 + ((C_b - C_a) K_{a1} + K_{a1} K_{a2} - K_w) [H^+]^2 + ((C_b - 2C_a) K_{a1} K_{a2} - K_{a1} K_w) [H^+] - K_{a1} K_{a2} K_w = 0$$

$$[H^+]^4 + 2C[H^+]^3 + C K_{a1} [H^+]^2 - K_{a1} K_w [H^+] - K_{a1} K_{a2} K_w = 0$$

$10^{-48} \quad 10^{-36} \quad 10^{-29} \quad 10^{-31} \quad 10^{-29}$

[H<sup>+</sup>] =  ⇒ pH =

Copyright: A.Asano 41

[H<sup>+</sup>] =  ⇒ pH =

例: 0.1Mのマレイン酸cis-(CHCOOH)<sub>2</sub> (pK<sub>a1</sub> = 1.82, pK<sub>a2</sub> = 6.59)を  
 0.1MのNaOHで滴定したときの当量点のpH

第1当量点: pH = , pH =

第2当量点: pH = , pH =

第2当量点の濃度は、NaOHをcis-(CHCOOH)<sub>2</sub>の倍量いれるので、  
 体積が最初の3倍になることに注意。

Copyright: A.Asano 42

### 3) 酸塩基滴定 — 滴定曲線

#### (A) 一塩基酸と一酸塩基

- (1) 強酸—強塩基による滴定
- (2) 弱酸—強塩基による滴定
- (3) 強酸—弱塩基による滴定

#### (B) 多塩基酸—強塩基による滴定

#### (A) 一塩基酸と一酸塩基

一般解  $\frac{C_a K_a}{[H^+] + K_a} + \frac{K_w}{[H^+]} = \frac{C_b K_b}{K_w/[H^+] + K_b} + [H^+]$  を解くと p.27

- ① 滴定曲線が得られるが、この式は4次方程式となるので、 $[H^+]$ を得るのは容易ではない。そこで滴定初期、当量前、当量点、当量以降と分けし、近似式を用いることで滴定曲線を得る。
- ② 酸 HA の初期濃度を  $C_a^0$  とおき、塩基 BOH の初期濃度を  $C_b^0$  とおく。
- ③ 滴定中の濃度  $C_a, C_b$  は、滴下した液量に依存して変化するので、HA 溶液  $m$  ml に BOH 溶液  $n$  ml 加えた時の濃度は、

$$C_a = \frac{C_a^0 \cdot m}{m+n} \quad C_b = \frac{C_b^0 \cdot n}{m+n}$$

#### (1) 強酸—強塩基による滴定

##### • 最初(滴定前のpH)

$10^{-5}$ M以上の希薄水溶液では水の解離は無視できる。また、強酸は完全解離することから、

$$[H^+] = C_a^0 \longrightarrow \text{pH} = -\log C_a^0$$

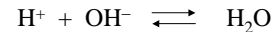
ただし、 $10^{-7}$ Mに近い超希薄状態では、水の解離を無視できないので、下式で  $K_a = \infty$  とおいて

$$C_a = \frac{[H^+]^2}{K_a} + [H^+] - K_w \cdot \left( \frac{1}{[H^+]} + \frac{1}{K_a} \right) \quad \text{p.22}$$

$$C_a^0 = [H^+] - \frac{K_w}{[H^+]} \longrightarrow [H^+] = \frac{C_a^0 + \sqrt{C_a^0{}^2 + 4K_w}}{2}$$

#### • 当量点以前の pH

滴定中の反応は中和反応であり、強酸—強塩基からなる塩は加水分解されないの、



の反応がおこる。この平衡定数  $1/K_w$  は  $10^{14}$  であるので、完全に右側に進む。

$$[H^+] = \frac{mC_a^0 - nC_b^0}{m+n} \quad \text{pH} = -\log \left( \frac{mC_a^0 - nC_b^0}{m+n} \right)$$

ただし、 $10^{-7}$ M以下の超希薄状態や当量点近傍では

$$\frac{mC_a^0 - nC_b^0}{m+n} = [H^+] - \frac{K_w}{[H^+]} \quad \text{p.28}$$

#### • 当量点の pH

強酸—強塩基であるので  $\text{pH}=7$

#### • 当量点後の pH

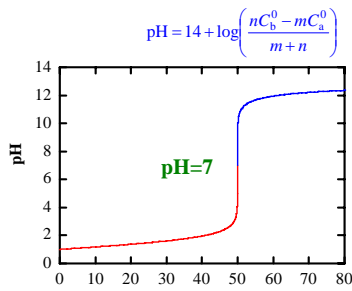
$[H^+] = [OH^-]$  を超えたので、塩基を加えた分だけ  $[OH^-]$  が増える。

$$[OH^-] = \frac{nC_b^0 - mC_a^0}{m+n}$$

$$\text{pH} = 14 + \log \left( \frac{nC_b^0 - mC_a^0}{m+n} \right)$$

$$\text{pH} = -\log \left( \frac{mC_a^0 - nC_b^0}{m+n} \right) \quad \text{NaOH / ml}$$

0.1M-HCl 50ml 水溶液を 0.1M-NaOH 水溶液で滴定した時の理論滴定曲線



#### (2) 弱酸—強塩基による滴定

##### • 最初(滴定前のpH)

弱酸のpHの式より

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_a + \text{p}C_a^0}{2} \quad (C_a > 100K_a \text{ が成り立つ時})$$

あるいは弱酸が希薄 ( $[H^+] > 10^{-6}$ M) な時には、

$$C_a^0 = \frac{[H^+]^2}{K_a} + [H^+] \longrightarrow [H^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a C_a^0}}{2}$$

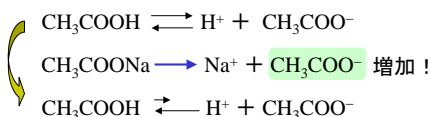
• 当量点以前のpH (緩衝溶液)

解離した分の中和反応が完全に進行するとする。

弱酸と弱酸/強塩基の塩が共存するが、弱酸/強塩基の塩は完全解離して[A<sup>-</sup>]が増加するためHAの解離が抑えられ、[HA]は、ほとんど弱酸の濃度となり、また[A<sup>-</sup>]はほとんど塩の濃度となる。

$$[HA] = \frac{mC_a^0 - nC_b^0}{m+n} \quad [A^-] = \frac{nC_b^0}{m+n}$$

例: CH<sub>3</sub>COOH + CH<sub>3</sub>COONa 水溶液



$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \text{ より}$$

$$[H^+] = K_a \frac{mC_a^0 - nC_b^0}{\frac{nC_b^0}{m+n}}$$

$$= K_a \frac{mC_a^0 - nC_b^0}{nC_b^0}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log\left(\frac{mC_a^0 - nC_b^0}{nC_b^0}\right)$$

$nC_b^0 = \frac{1}{2}mC_a^0$  の時、すなわち弱酸を半分だけ強塩基で中和した時のpHは $\text{p}K_a$ に等しい。

• 当量点のpH

$$\text{pH} = 7 + (\text{p}K_a - \text{p}C)/2 \quad \text{p.30}$$

Cは塩濃度である。  
塩濃度は[A<sup>-</sup>]に等しい。

当量点では  $mC_a^0 = nC_b^0$  が成り立つので、

$$C = [A^-] = \frac{nC_b^0}{m+n} = \frac{mC_a^0}{m+n}$$

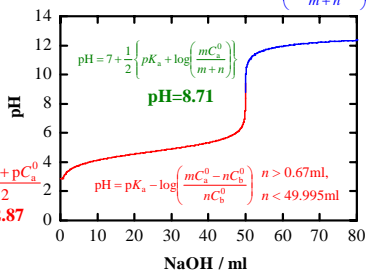
$$\therefore \text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \left\{ \text{p}K_a + \log\left(\frac{mC_a^0}{m+n}\right) \right\}$$

• 当量点後のpH  $A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$

$n > 50.005\text{ml}$

$$\text{pH} = 14 + \log\left(\frac{nC_b^0 - mC_a^0}{m+n}\right)$$

塩基を加えた分だけ[OH<sup>-</sup>]が増える。ただし、塩の電離から生じた弱酸の陰イオンは加水分解を受けて[OH<sup>-</sup>]を増加させるが、その分は無視できるものとする。



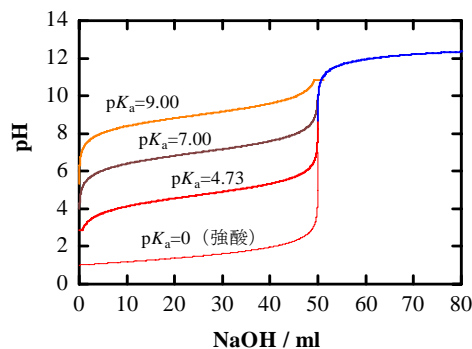
$$[OH^-] = \frac{nC_b^0 - mC_a^0}{m+n} \quad \text{pH} = \frac{\text{p}K_a + \text{p}C}{2} \quad \text{pH}=2.87$$

$$\text{pH} = 14 + \log\left(\frac{nC_b^0 - mC_a^0}{m+n}\right) \quad \text{p.47}$$

強酸-強塩基の場合と同じ

0.1M-CH<sub>3</sub>COOH (pK<sub>a</sub>=4.73) 50ml 水溶液を 0.1M-NaOH 水溶液で滴定した時の近似理論滴定曲線

(pK<sub>a</sub>の異なる弱酸を強塩基で滴定した時の滴定曲線の様子)



(3) 強酸-弱塩基による滴定

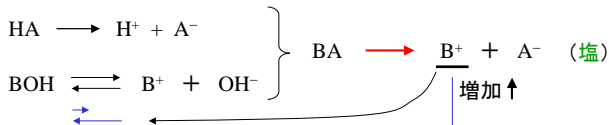
• 最初(滴定前のpH)

弱塩基のpHの式より

$$\text{pH} = 14 - \frac{\text{p}K_b + \text{p}C_b}{2} \quad \text{p.25}$$

• 当量点以前のpH

解離した分の中和反応が完全に進行するとする。弱塩基と弱塩基/強酸の塩が共存するが、弱塩基/強酸の塩は完全解離し[B<sup>+</sup>]が増加するためBOHの解離が抑えられ、[BOH]は、ほとんど弱塩基の濃度となり、また[B<sup>+</sup>]はほとんど塩の濃度となる。



滴定したHAの濃度に等しい。

したがって  $[\text{BOH}] = \frac{mC_b^0 - nC_a^0}{m+n}$ 、  $[\text{B}^+] = \frac{nC_a^0}{m+n}$

$$K_b = \frac{[\text{B}^+][\text{OH}^-]}{[\text{BOH}]} \text{ から } [\text{OH}^-] = \frac{[\text{BOH}]}{[\text{B}^+]} K_b$$

$$\therefore [\text{OH}^-] = K_b \frac{mC_b^0 - nC_a^0}{\frac{nC_a^0}{m+n}} = K_b \frac{mC_b^0 - nC_a^0}{nC_a^0}$$

$$\text{pOH} = \text{p}K_b - \log\left(\frac{mC_b^0 - nC_a^0}{nC_a^0}\right) \Rightarrow \text{pH} = 14 - \text{p}K_b + \log\left(\frac{mC_b^0 - nC_a^0}{nC_a^0}\right)$$

• 当量点の pH

$pH = 7 + (pC - pK_b) / 2$

C は塩濃度である。  
塩濃度は  $[B^+]$  に等しい。  
当量点では  $mC_b^0 = nC_a^0$

$C = [B^+] = \frac{mC_b^0}{m+n} = \frac{nC_a^0}{m+n}$

∴

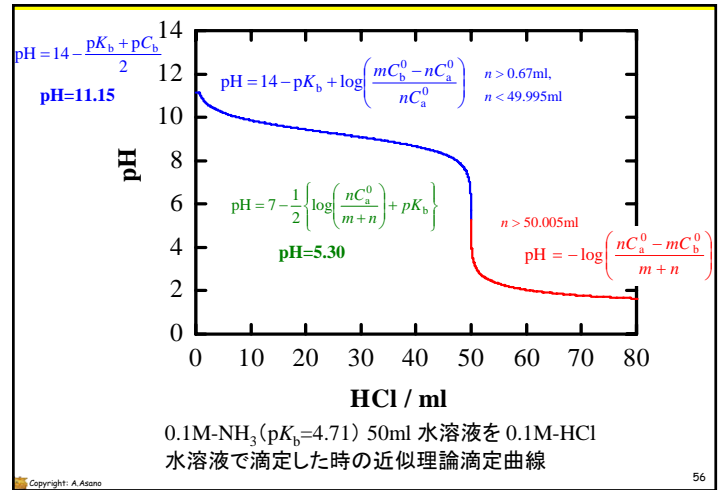
$pH = 7 - \frac{1}{2} \left\{ \log \left( \frac{nC_a^0}{m+n} \right) + pK_b \right\}$  p.30

• 当量点後の pH  $B^+ + H_2O \rightleftharpoons BOH + H^+$

酸を加えた分だけ  $[H^+]$  が増える。ただし、塩の電離から生じた弱塩基の陽イオンは加水分解を受けて  $[H^+]$  を増加させるが、その分は無視できるものとする。

$[H^+] = \frac{nC_a^0 - mC_b^0}{m+n}$

$pH = -\log \left( \frac{nC_a^0 - mC_b^0}{m+n} \right)$



(B) 多塩基酸-強塩基による滴定

<例として  $K_{a1} \gg K_{a2}$  の二塩基酸を考える>

• 最初(滴定前の pH)

$H_2A \rightleftharpoons H^+ + HA^- \quad K_{a1} = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]}$

$HA^- \rightleftharpoons H^+ + A^{2-} \quad K_{a2} = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]}$

$K_{a1} \gg K_{a2}$  (実際の多塩基酸で通常達成される)、特に  $K_{a1}/K_{a2} > 10^4$  を超える違いがある場合、最初の pH では 2 段階目の解離を無視でき、変極点が明瞭に現れる。

∴  $K_{a1} = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]}$

$pH = \frac{pK_{a1} + pC_a}{2}$

$[H_2A] = \frac{mC_a^0 - nC_b^0}{m+n}$   $[HA^-] = \frac{nC_b^0}{m+n}$

• 第 1 当量点以前の pH

弱酸-強塩基の式と同様に

$pH = pK_{a1} - \log \left( \frac{[H_2A]}{[HA^-]} \right)$

$= pK_{a1} - \log \left( \frac{mC_a^0 - nC_b^0}{nC_b^0} \right)$  p.50

• 第 1 当量点の pH

$mC_a^0 = nC_b^0$

$pH = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2}$  p.40

• 第 1 当量点後の pH

2 段階目の解離のみ考えると、

$HA^- \rightleftharpoons H^+ + A^{2-}$

$K_{a2} = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]}$

弱酸-強塩基の式と同様であるが、すでに第 1 段階目の当量に達しているため、その分の容量を差し引く。

$pH = pK_{a2} - \log \left( \frac{[HA^-]}{[A^{2-}]} \right)$

$= pK_{a2} - \log \left( \frac{mC_a^0 - (n-m)C_b^0}{(n-m)C_b^0} \right)$

ただし  $n > m$

• 第 2 当量点の pH

濃度 C は  $[A^{2-}]$  である。  $2mC_a^0 = nC_b^0$

$pH = 7 + \frac{1}{2} (pK_{a2} + \log C)$  p.42

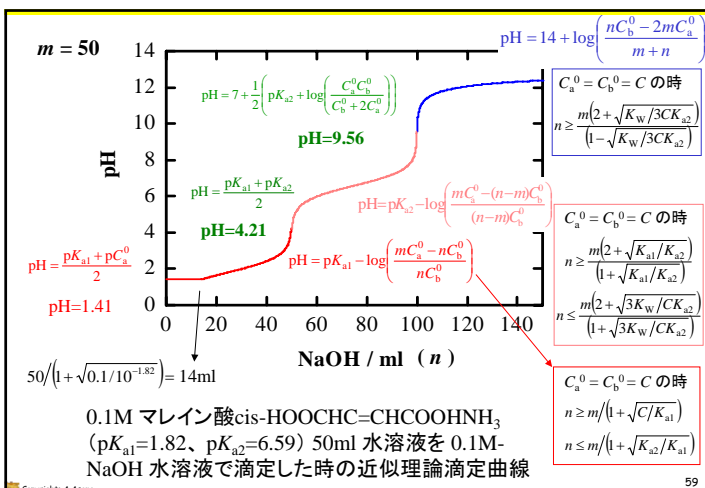
$= 7 + \frac{1}{2} \left( pK_{a2} + \log \left( \frac{mC_a^0}{m + 2mC_a^0/C_b^0} \right) \right)$

$= 7 + \frac{1}{2} \left( pK_{a2} + \log \left( \frac{C_a^0 C_b^0}{C_b^0 + 2C_a^0} \right) \right)$

• 第 2 当量点後の pH

$pH = 14 + \log \left( \frac{nC_b^0 - 2mC_a^0}{m+n} \right)$  p.47, p.51

ただし  $n > 2mC_a^0/C_b^0$



【緩衝溶液】(buffer solution) 弱酸 or 弱塩基 + 強電解質

弱酸 1 + (弱酸 1 / 強塩基) の塩 または 弱塩基 2 + (弱塩基 2 / 強酸) の塩 } 塩基あるいは酸を少量加えても pH が影響を受けない。

例: CH<sub>3</sub>COOH + CH<sub>3</sub>COONa 水溶液 p.49

弱酸-強塩基の滴定で当量点に達する前!

CH<sub>3</sub>COOH  $\rightleftharpoons$  H<sup>+</sup> + CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>

CH<sub>3</sub>COONa  $\rightarrow$  Na<sup>+</sup> + CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> 増加!

CH<sub>3</sub>COOH  $\rightleftharpoons$  H<sup>+</sup> + CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>

$[H^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]} = K_a \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$   $\rightarrow$  ほとんど  $\square$  の濃度

$\rightarrow$  ほとんど  $\square$  の濃度

弱酸1 + (弱酸1/強塩基)の塩

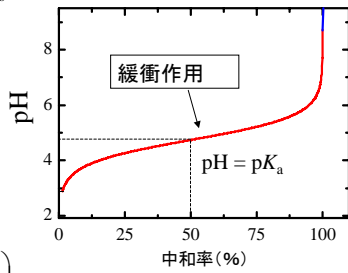
弱酸1の濃度  $C_a$ 、塩の濃度  $C_s$

$$[H^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]} = K_a \frac{C_a}{C_s}$$

$$pH = pK_a - \log\left(\frac{C_a}{C_s}\right)$$



$$pH = pK_a - \log\left(\frac{mC_a^0 - nC_b^0}{nC_b^0}\right)$$



横軸を中和率とした酢酸と水酸化ナトリウムの滴定曲線

p.50, p.57

弱塩基2 + (弱塩基2/強酸)の塩

弱塩基2の濃度  $C_b$ 、塩の濃度  $C_s$

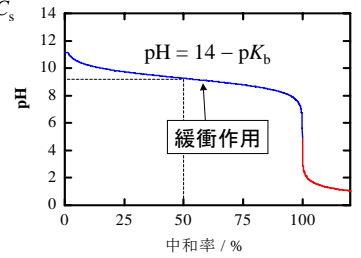
$$[OH^-] = K_b \frac{[B]}{[BH^+]} = K_b \frac{C_b}{C_s}$$

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{K_w C_s}{K_b C_b}$$

$$pH = 14 - pK_b + \log\left(\frac{C_b}{C_s}\right)$$



$$pH = 14 - pK_b + \log\left(\frac{mC_b^0 - nC_a^0}{nC_a^0}\right)$$



横軸を中和率としたアンモニアと塩酸の滴定曲線

p.54